

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): MATSUMOTO, et al.  
Serial No.: Not yet assigned  
Filed: February 13, 2004  
Title: INSULATED ULTRAFINE POWDER, PROCESS FOR  
PRODUCING SAME AND RESIN COMPOSITE MATERIAL  
WITH HIGH DIELECTRIC CONSTANT USING SAME  
Group: Not yet assigned

LETTER CLAIMING RIGHT OF PRIORITY

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

February 13, 2004

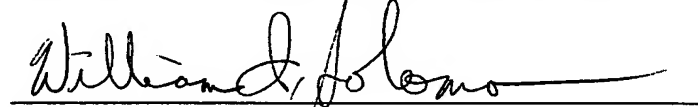
Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55, the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on Japanese Patent Application Nos. 2003-038680, filed February 17, 2003, and 2003-305966, filed August 29, 2003.

A certified copy of each said Japanese Application is attached.

Respectfully submitted,

ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS, LLP

A handwritten signature in black ink, appearing to read "William I. Solomon", is written over a horizontal line.

William I. Solomon  
Registration No. 28,565

WIS/alb  
Attachment  
(703) 312-6600

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    2 月 1 7 日  
Date of Application:

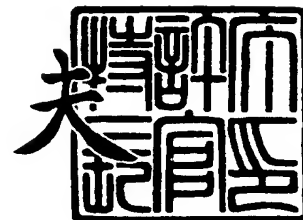
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 3 8 6 8 0  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 0 3 8 6 8 0 ]

出      願      人                      三 菱 瓦 斯 化 学 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

2 0 0 4 年    1 月 1 9 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出 証 番 号    出 証 特 2 0 0 4 - 3 0 0 0 7 4 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2002-448

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08K 7/00

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県つくば市和台 2 2 番地 三菱瓦斯化学株式会社総合研究所内

    【氏名】 松本 隆宏

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県つくば市和台 2 2 番地 三菱瓦斯化学株式会社総合研究所内

    【氏名】 山田 敏明

【特許出願人】

    【識別番号】 000004466

    【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100117891

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 永井 隆

    【電話番号】 03-3283-5124

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 025737

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 0102335

【プルーフの要否】 要

**【書類名】 明細書**

**【発明の名称】** 多層型超微粉末とその製造方法、およびそれを用いた高誘電率樹脂複合材料

**【特許請求の範囲】**

**【請求項 1】** 導電性超微粉末とその表面を被覆する絶縁層からなる多層型超微粉末、および比誘電率10以下の樹脂組成物からなる比誘電率20以上の樹脂複合材料。

**【請求項 2】** 請求項1に記載した多層型超微粉末を1～60vol%含有する比誘電率20以上の樹脂複合材料。

**【請求項 3】** 導電性超微粉末の粒子形状が球状で、粒径が1nm以上100nm以下でかつ、絶縁皮膜の厚さが1nm以上100nm以下である多層型超微粉末を用いた請求項 1、2 の樹脂複合材料。

**【請求項 4】** 導電性超微粉末の粒子形状が長球状で、アスペクト比が3～30で短径が1 nm以上100nm以下でかつ、絶縁皮膜の厚さが1nm以上100nm以下多層型超微粉末を用いた請求項 1，2 の樹脂複合材料。

**【請求項 5】** 絶縁層が絶縁性酸化物または絶縁性窒化物からなる多層型超微粉末を用いた請求項 1 ～ 4 の樹脂複合材料。

**【請求項 6】** 絶縁性酸化物からなる多層型超微粉末の絶縁層を形成する際に、液相沈殿反応を用い、その後、該絶縁性物質の表面原子拡散が起こる温度以上の温度で焼成することを特徴とする多層型超微粉末の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0 0 0 1】****【産業上の利用分野】**

本発明は高誘電体層を有する配線基板に関する。ICパッケージ、モジュール基板、電子部品に一体化した高誘電率層を形成するのに好適である。特に、多層型配線基板の内層キャパシタ層を形成するのに好適である。また、高誘電率による波長短縮効果を利用することで、無線LANや非接触ICカードなどの内蔵アンテナの小型化や、高周波電子機器内部の電波干渉を防止する電波吸収体の薄型化にも有用である。

## 【0 0 0 2】

## 【従来の技術】

IC(集積回路)のデータエラーの原因の一つとして、高周波雑音の影響がある。これを抑制するために、配線基板に容量の大きなキャパシタを設けて、高周波雑音を取り除く方法が知られている。このような容量の大きなキャパシタは、配線基板に高誘電率層を形成することで実現される。また、無線LANや非接触ICカードなどの内蔵アンテナ小型化や電波吸収体の薄型化については、誘電率の平方根にサイズが比例するため、高誘電率材料はこれら部材の小型化、薄型化に有用である。特に加工性や成形性に優れた樹脂材料にこのような特性を付与することが求められている。

## 【0 0 0 3】

従来の技術としては、チタン酸バリウムなどに代表される強誘電体を高誘電率フィラーとして65vol%以上添加した樹脂複合材料が提案(例えば、特許文献1参照。)されている。このような強誘電性フィラーの大量添加が必要となる理由は以下のとおりである。添加量が少ない場合、高誘電率フィラーが比誘電率3程度の樹脂に絶縁された状態となっている。この状態を等価回路で考察すると、低誘電率の樹脂に対応する容量の小さいキャパシタンスと、高誘電率フィラーに対応する容量の大きなキャパシタンスとの直列回路で表される。この場合、誘電率の逆数に加成性があるため、例えば高誘電率フィラーの添加率が50vol%でも複合材料の誘電率は、6程度にしかない。この点を回避するには、複合材料の等価回路が並列回路になるようにする必要がある。実態としては、高誘電率フィラーの連続層を複合材料内に形成することが必要となる。

## 【0 0 0 4】

この連続層を形成し、複合材料の高誘電率化を図るために、強誘電体などの高誘電率フィラーを65vol%以上添加することが必要とされていた(例えば、特許文献1参照。)。このため、比誘電率20以上を実現するには80vol%以上の強誘電体を高誘電率フィラーとして添加することが必要となり、高誘電率化と引き換えに樹脂材料本来の特長である加工性、成形性が損なわれることになる。従来の技術は上述のようなフィラーの大量添加という本質的な原因については何ら対策がとら

れていなかった。

#### 【0005】

【特許文献1】特開2001-237507号公報

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記課題を解決し、樹脂材料本来の特長である加工性や成形性を維持できるようにフィラーの添加率を抑制したうえで、樹脂複合材料の高誘電率化を図る手段を提供するものである。

#### 【0007】

【解決のための手段】

発明者らは、樹脂材料中でのフィラーの連続層形成について鋭意検討し、上記課題について以下の解決手段を発明するに到った。すなわち、導電性超微粉末の表面を絶縁体で皮膜した多層型超微粉末は、1~65vol%といった少ない添加量でも、樹脂複合材料の誘電率を高くできることを見出した。

#### 【0008】

本発明で用いる導電性微粉末は、単独で樹脂材料に添加した場合、樹脂複合材料の体積抵抗を低下する、すなわち導電性を付与する効果を有するものである。このような導電性微粉末を構成する材質としては、ファーネスカーボンブラック、黒鉛化カーボンブラック、カーボンナノチューブなどの導電性炭素材料、アンチモンドープ二酸化スズ、三酸化二インジウムと二酸化スズの複合化合物などの導電性金属酸化物、あるいはアルミニウム、銅、金、銀、白金、スズ、パラジウム、ニッケル等の単体金属、これらのうち少なくとも一つを組成に含む合金が挙げられる。このなかで望ましい材質は導電性酸化物、特に望ましくはアンチモンドープ二酸化スズである。これは樹脂材料に導電性を付与するフィラーとしての信頼性、たとえば耐酸性等に優れているためである。

#### 【0009】

本発明で用いる導電性超微粉末を形成する超微粒子の形状は特に制約されるものではないが、球状体である場合、粒径0.1nm以上100nm以下、望ましくは5nm以上70nm以下である。針状体である場合は、アスペクト比が2以上100以下望ましくは1

0以上40以下で、短径0.1nm以上100nm以下望ましくは5nm以上70nm以下である。上記範囲より粒径もしくは短径が小さいと量子サイズ効果により導電性が低下する。一方上記範囲より大きいと連続層の形成が65vol%以下、すなわち樹脂特性を悪化させない添加率の範囲では連続層が形成されなくなってしまう。この中でも針状体が球状体よりも望ましい。これは針状体のほうが、連続層を形成するために必要な添加量が少なくすむためである。

#### 【0010】

次いで本発明に用いる絶縁皮膜は、樹脂複合材料の全体的な絶縁性の確保を目的の一つとしており、先に記述した導電性微粉末の単なる酸化防止膜などの表面保護膜は含まれない。本発明において、この絶縁皮膜の厚さは、0.1nm以上100nmである。望ましくは、この範囲内で、かつ皮膜の厚みと被覆する導電性粒子の粒径もしくは短径との比率が0.01以上1以下、さらに望ましくはこの比率が0.01以上0.5以下となる厚さである。上記範囲よりも薄いと絶縁効果が低減し、導通を防げず誘電体として機能しない。一方これより厚い場合、樹脂複合材料の比誘電率が低下してしまう。

#### 【0011】

この材質としては、二酸化シリコン、四窒化三シリコンなど、絶縁性酸化物、窒化物。あるいは三酸化二アルミニウム、酸化ジルコン、五酸化ニタンタルなどの絶縁性金属酸化物が挙げられる。望ましくは比誘電率100以上の金属酸化物、例としてはルチル型二酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ビスマス、チタン酸鉛、チタン酸カルシウム、チタン酸ジルコン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛などの含チタン金属酸化物、およびこれらのうち少なくとも一種類を組成に含む組成からなる絶縁性固溶体が挙げられる。これは誘電率が大きいと厚く絶縁被膜しても複合材料の誘電率が低下しないためである。

#### 【0012】

また本発明において、上記からなる多層型超微粉末を添加する樹脂組成物は、樹脂材料単独もしくは、無機フィラーを添加し誘電率を10以下に調製したものを指す。樹脂材料としては、フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂、シアネートエステル樹

脂、ビニルエステル樹脂、フェノール樹脂、キシレン樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂等の熱硬化性樹脂や、フェノキシ樹脂、テフロン（登録商標）系樹脂、PPS樹脂、PPE樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂等の熱可塑性樹脂あるいはこれらの混合系樹脂を挙げることができる。樹脂組成物に用いられる無機フィラーとしては樹脂材料よりも誘電率が大きい二酸化シリコン、二酸化チタン等の微粉末が挙げられる。特に望ましくはエポキシ樹脂を含む樹脂組成物である。これは配線基板などに用いる場合、銅等の金属層と密着強度が大きいためである。

#### 【0013】

本発明において、多層型超微粉末の樹脂組成物に対する添加量としては1～60vol%、望ましくは3～50vol%である。これより少ないと、樹脂組成物中で連続層が形成されず、十分な比誘電率が得られない。一方、これより多いと、樹脂組成物本来の加工性などが損なわれてしまう。

#### 【0014】

多層型複合超微粉末の製造法の例は以下のとおりである。例えばアルコールなどの有機溶媒に導電性超微粉末を分散し、金属アルコキシドを添加し、ゾルゲル反応により、導電性超微粉末を核として金属水酸化物を析出させる、もしくは導電性超微粉末を金属塩水溶液中に分散しアルカリ滴下により導電性超微粉末を核として金属水酸化物を析出させ、濾別・乾燥することにより、導電性超微粉末表面に絶縁性金属酸化物が付着した状態を形成できる。

#### 【0015】

上記のような液相沈殿反応を用いた被覆方法では、酸化物超微粒子が単に導電性超微粒子に付着した多孔質膜が形成されるのが普通である。絶縁層に空孔が生じると誘電率の低下等の問題を誘発するため、超微粉末乾燥後に被覆に用いた絶縁性金属酸化物の表面原子拡散が起こる温度以上で焼成もしくは焼結する必要がある。たとえば絶縁被覆にルチル型二酸化チタンを用いる場合には670℃以上、チタン酸バリウムを用いる場合には800℃以上の温度で焼成する必要がある。

#### 【0016】

【実施例】 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、当然これに限定さ



れるものではない。

(実施例1)

イソプロパノール200g中に針状アンチモンドープ酸化スズ（石原産業FS-10P短径10~20nm，長径200~2000nm）50gとテトラプロピルオキシチタネート27gを添加し、室温にて30分アジターで攪拌混合した。この分散溶液に蒸留水：イソプロパノールで1：6混合液134gを30分かけて滴下した。滴下終了後更に30分攪拌を継続した後、濾過し12時間自然乾燥した後、100℃にて真空乾燥した。図3に示したとおり、走査型電子顕微鏡にて針状アンチモンドープ酸化スズにこのゾルゲル反応により粒子の付着を確認した。この粉末をマッフル炉にて1000℃で3時間、焼成した。図4に示したとおり走査型電子顕微鏡にて多層構造を確認した。

【0017】

焼成した粉末5gとビスフェノールA型エポキシモノマー（旭電化工業製EP-4100G）10g、イミダゾール系硬化触媒（四国化学製キュアゾール2E4MZ）0.2gおよび溶媒としてメチルエチルケトン15gをホモジナイザーで30分間粉碎混合した。これは焼成粉末を7vol%添加したことになる。得られた溶液をテフロンシャーレに入れ、12時間自然乾燥した後に120℃6時間加熱し硬化物の板を得た。これを用いてSolar torn社製1260型インピーダンス/ゲイン・フェーズ・アナライザで1MHzの誘電率を測定したところ、比誘電率は45.7であった。

【0018】

(実施例2)

硬化物を得るに当たり、焼成粉末の量を7.5g、ビスフェノールA型エポキシモノマーの量を7.5gとした以外は実施例1と同様にして、硬化物の板を得た。これは焼成粉末を13vol%添加したことになる。実施例1と同様に誘電率を測定したところ、比誘電率は96.2であった。

【0019】

(実施例3)

硬化物を得るに当たり、導電性超微粉末に球状アンチモンドープ酸化スズ（石原産業製SN-100P粒径10~30nm）を用いた以外は実施例2と同様にして、硬化物の板を得た。これは焼成粉末を13vol%添加したことになる。実施例1と同様に誘電率

を測定したところ、比誘電率は38.7であった。

#### 【0020】

(比較例1)

実施例1において、焼成粉末の代わりに針状アンチモンドープ酸化スズFS-10Pを5gとして他は同様にして硬化物の板を得た。これは体積組成では7vol%添加したことになる。誘電率測定を試みたが、この板は体積抵抗率 $11.2\Omega\text{m}$ の導電体であり、誘電率は測定できなかった。すなわちこの硬化物の板は誘電体ではなかった。

#### 【0021】

(比較例2)

硬化物を得るに当たり、粒径 $2\mu\text{m}$ のチタン酸バリウムを9.3g、ビスフェノールA型エポキシモノマーの量を2.7gとした以外は実施例1と同様にして、硬化物の板を得た。これはチタン酸バリウム粉末を20vol%添加したことになる。実施例1と同様に誘電率を測定したところ、比誘電率は6.8であった。

#### 【0022】

これらの結果を表1にまとめた。

表1

	フィラー添加率			比誘電率(1MHz)
実施例1	7vol%	33wt%		45.7
実施例2	13vol%	50wt%		96.2
実施例3	13vol%	50wt%		38.7
比較例1	7vol%	33wt%	導通のため測定不能	
比較例2	20vol%	62wt%		6.8

---

**【0023】**

実施例1および比較例1より導電性超微粉末に絶縁皮膜していない場合は導通により誘電体として機能せず、絶縁被膜により誘電体として性質が備わったことがわかる。また、実施例1～3、特に球状導電性超微粉末を絶縁被膜した多層型超微粉末を用いた実施例3と、従来技術の代表的なフィラーであるチタン酸バリウム微粉末を用いた比較例2からわかるように、本発明の多層型超微粉末を用いると、従来技術で必要とされていたよりもはるかに少ない添加率で高誘電率が実現していることがわかる。

**【0024】****【発明の効果】**

本発明は、導電性超微粉末を絶縁被膜した多層型超微粉末を用いることにより、樹脂材料の特性を損なわない少ない添加量で、高誘電率樹脂複合材料を実現するものである。この複合材料は、静電容量の大きなキャパシタンス機能を内蔵するために配線基板に設けられる高誘電率層の形成、無線LANや非接触ICカードなどに用いられる内蔵アンテナや高周波電子機器内部の電波干渉を防止する電波吸収体の小型化、薄型化に好適である。

**【図面の簡単な説明】**

【図1】樹脂複合材料において高誘電率フィラーの連続層が存在しない場合の等価回路。

【図2】樹脂複合材料において高誘電率フィラーの連続層が存在する場合の等価回路。

【図3】実施例1において、ゾルゲル反応により生成した粒子が、針状アンチモンドーパ酸化スズ表面に付着した様子を示す電子顕微鏡写真。

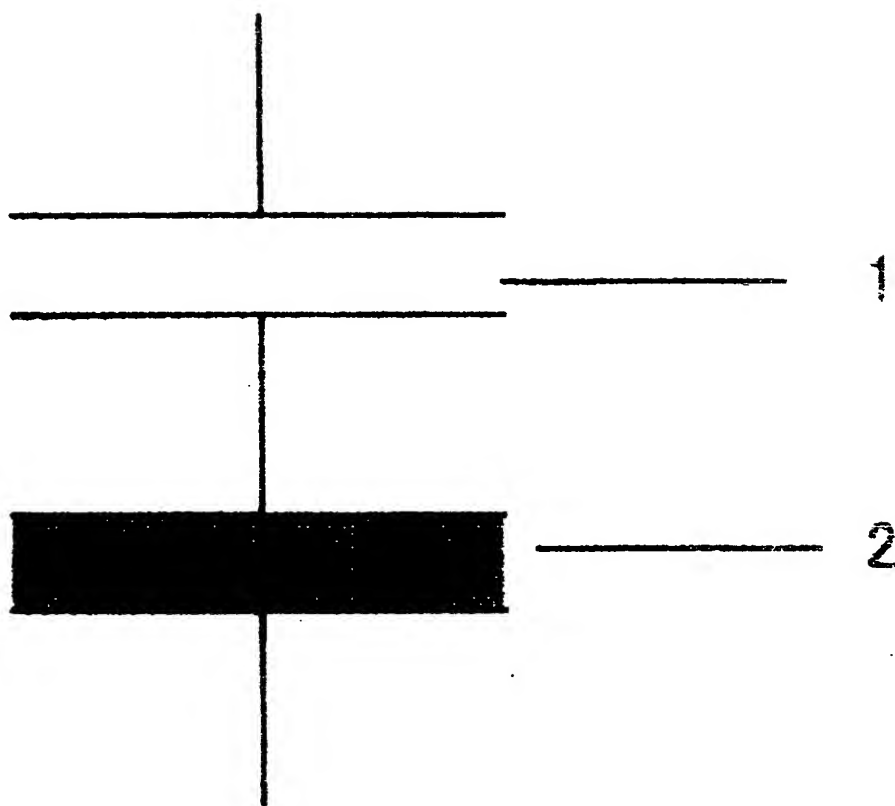
【図4】実施例1において、1000℃で焼成することにより多層構造が形成されたことを示す電子顕微鏡写真。

**【符号の説明】**

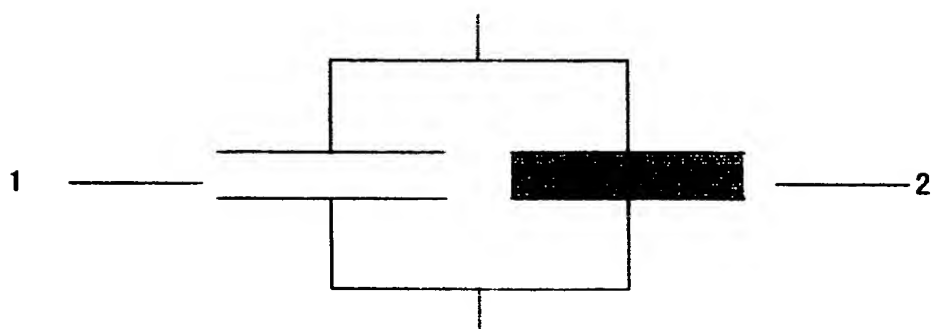
- 1 樹脂に対応する容量の小さなキャパシタンス
- 2 高誘電率フィラーに対応する容量の大きなキャパシタンス

【書類名】 図面

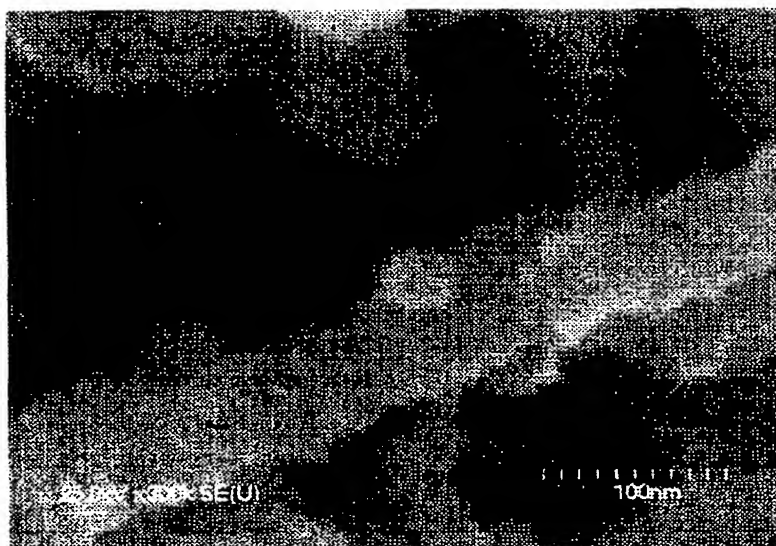
【図 1】



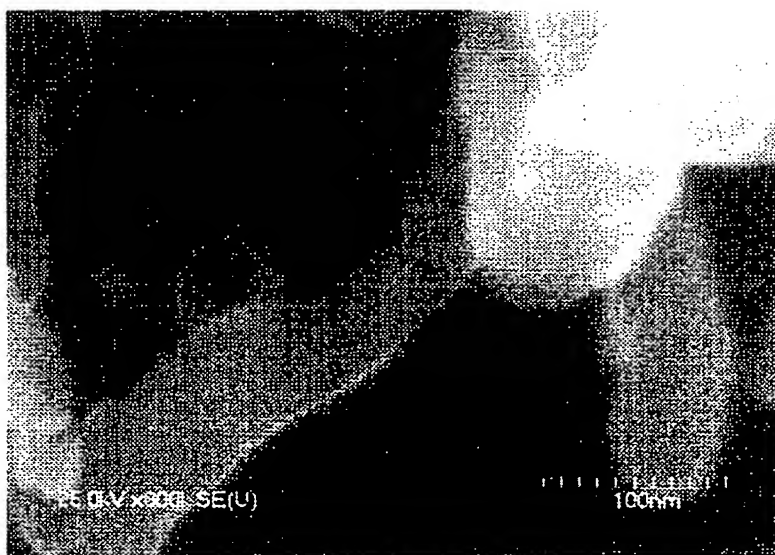
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 フィラー添加量を抑制し、樹脂材料本来の加工性、成形性を保持した高誘電率樹脂複合材料を提供すること。

【解決手段】 高誘電率フィラーとして、導電性超微粉末を絶縁皮膜した多層型超微粉末を樹脂組成物に添加することで、上記課題を解決する。

【選択図】 図 4

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 3 8 6 8 0
受付番号	5 0 3 0 0 2 5 0 4 7 6
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 2 月 1 8 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年 2月17日

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 3 8 6 8 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 4 4 6 6 ]

1. 変更年月日	1 9 9 4 年 7 月 2 6 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号
氏 名	三菱瓦斯化学株式会社